



| | | |
|--|-----------|---|
| (51) 国際特許分類6 B32B 3/30, C23F 1/00 | A1 | (11) 国際公開番号 WO00/50232 (43) 国際公開日 2000年8月31日(31.08.00) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP99/00869 (22) 国際出願日 1999年2月25日(25.02.99) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 柄沢康史(KARASAWA, Yasushi)[JP/JP] 跡部光朗(ATOBE, Mitsuro)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP) (74) 代理人 弁理士 小林久夫, 外(KOBAYASHI, Hisao et al.) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号 第6セントラルビル6階 木村・佐々木国際特許事務所 Tokyo, (JP) | | (81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (54) Title: STRUCTURE MEMBER EXCELLENT IN WATER-REPELLENCY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF (54) 発明の名称 撥水性に優れた構造部材及びその製造方法 <div style="text-align: center;"> </div> <p> 19 ... WATER-REPELLENT FILM 20 ... AIR LAYER 21 ... DROPLET </p> | | |
| (57) Abstract A structure member providing an ultra-high water-repellent function, a high durability and a high abrasion resistance and a manufacturing method thereof, wherein a water-repellent structure (100) composed of arbitrary recesses and projections (18) having a uniform height is formed on the outer surface of the member and the recesses and projections (17, 18) are so sized that a droplet does not fall into a recess and is in contact with an air layer (20) of the recess (17). | | |

(57)要約

超撥水機能を得るとともに、高い耐久性及び耐擦傷性を得ることを可能にした構造部材を及びその製造方法。任意の凹凸から構成され、且つその凸部（１８）の高さが均一である撥水性構造（１００）が外表面に形成される。そして、その凹凸（１７，１８）は、液滴が凹部に落ち込むことなく、かつ、液滴が凹部（１７）の空気層（２０）と接触する、ような大きさである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|----------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AG | アンティグア・バーブーダ | DZ | アルジェリア | LC | セントルシア | SD | スーダン |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LK | スリ・ランカ | SG | シンガポール |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LU | ルクセンブルグ | SN | セネガル |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | LV | ラトヴィア | SZ | スワジランド |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | MA | モロッコ | TD | チャード |
| BG | ブルガリア | GH | ガーナ | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BH | バーレーン | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BR | ブラジル | GR | ギリシャ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR | トルコ |
| BY | ベラルーシ | GW | ギニア・ビサウ | | 共和国 | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | ML | マリ | TZ | タンザニア |
| CF | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| CG | コンゴ | ID | インドネシア | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CH | スイス | IE | アイルランド | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CI | コートジボアール | IL | イスラエル | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CM | カメルーン | IN | インド | MZ | モザンビーク | VN | ヴェトナム |
| CN | 中国 | IS | アイスランド | NE | ニジェール | YU | ユーゴスラヴィア |
| CR | コスタ・リカ | IT | イタリア | NL | オランダ | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CU | キューバ | JP | 日本 | NO | ノールウェー | ZW | ジンバブエ |
| CY | キプロス | KE | ケニア | NZ | ニュージーランド | | |
| CZ | チェッコ | KG | キルギスタン | PL | ポーランド | | |
| DE | ドイツ | KP | 北朝鮮 | PT | ポルトガル | | |
| DK | デンマーク | KR | 韓国 | RO | ルーマニア | | |

- 1 -

明 細 書

撥水性に優れた構造部材及びその製造方法

技 術 分 野

本発明は、撥水性に優れた、電線、建材、船舶、アンテナ、航空機等の構造部材及びその製造方法に関する。

従 来 の 技 術

従来から撥水処理は液滴付着防止や汚染防止のために行われており、各種の撥水剤、撥水処理が開発され、電子機器を含む各種製品に用いられている。例えば特開平 3 - 2 3 0 4 2 0 号公報には難着雪電線を得るために、アルミニウム線等の表面に炭素含有薄膜を形成し、その後にフッ素化合物電離空間を通してフッ素化合物の薄膜を形成する方法が提案されている。しかし、この方法は大気圧プラズマ又はフッ素膜のプラズマ重合を行っているため、薄膜が剥がれ易く密着性が良くない場合がある。また、特開平 3 - 8 4 0 6 9 号公報、特開平 4 - 2 5 8 6 7 5 号公報及び特開平 2 - 2 3 8 9 4 1 号公報には、船舶、海建材、水輸送管等に塗布して着氷、着雪を防止するため或いは防食のための塗料が提案されているが、いずれも塗膜のために剥がれやすいという問題点がある。

更に、特開平 6 - 9 3 1 2 1 号公報には、撥水撥油防汚性に優れた部材を得るために、FRP等のフィラーを用いて表面を凹凸にした基材表面にクロロシラン系界面活性剤を吸着して撥水撥油処理を行うことが提案されている。また、特開平 4 - 2 8 8 3 4 9 号公報には、撥水撥油被膜を得るために、微粒子等を

表面層に含有させたり、表面を化学エッチングして表面を粗面化し、その表面に撥水ポリマ層を化学結合させて被膜を形成する技術が提案されている。しかしながら、いずれの公報に記載の技術においても、その表面の高さにバラツキがあり、機械的強度が弱く、耐久性及び耐擦傷性に問題点があり、また、撥水性が不均一になるという問題点があった。また、特開平 10-156282 号公報には、0.1～50 μm の微細凹凸構造を有する金属材料表面上に、微粒子粉末を含有する疎水性樹脂からなる撥水性樹脂被膜を形成することが提案されている。しかしながら、これも強度的に弱く、撥水性が不均一になるという問題点がある。

以上のように、従来からも撥水機能を備えたものが提案されているが、いずれも、耐久性及び耐擦傷性に問題があり、そのために、撥水機能が長期間に亘って得られないという問題点がある。

発 明 の 開 示

本発明は、超撥水機能を得るとともに、高い耐久性及び耐擦傷性を得ることを可能にした構造部材及びその製造方法を提供することを目的とする。

(1) 本発明の一つの態様に係る構造部材は、任意の凹凸から構成され、且つその凸部の高さが均一である撥水性構造が外表面に形成されてなるものである。

(2) 本発明に係る構造部材は、上記(1)の構造部材において、その凹部の深さが所定の深さ以上となっている。

(3) 本発明の他の態様に係る構造部材は、上記(1)又は(2)の構造部材において、その凹凸は、液滴が凹部に落ち込むことなく、かつ、液滴が凹部の空気層と接触する、ような大きさである。

(4) 本発明の他の態様に係る構造部材は、上記(1)～(3)の構造部材において、撥水性構造の凹凸部には反応結合した撥水膜が形成されてなるもので

ある。

(5) 本発明の他の態様に係る構造部材は、上記(1)～(3)の構造部材において、前記の撥水性構造は、撥水機能を有する基材に凹凸を形成して構成される。

(6) 本発明の他の態様に係る構造部材は、上記(1)～(5)の構造部材において、前記の凹凸は、突起部が分布配置されたもの、突起部が線条になっているもの、又は、格子状からなるものである。

(7) 本発明の他の態様に係る電線は、外皮が上記(1)～(6)の構造部材からなるものである。

(8) 本発明の他の態様に係る建材は、表面が上記(1)～(6)の構造部材からなるものである。

(9) 本発明の他の態様に係る船舶部材は、表面が上記(1)～(6)の構造部材からなるものである。

(10) 本発明の他の態様に係るアンテナは、表面が上記(1)～(6)の構造部材からなるものである。

(11) 本発明の他の態様に係る航空機部材は、表面が上記(1)～(6)の構造部材からなるものである。

(12) 本発明の他の態様に係る構造部材の製造方法は、上記(1)～(6)の構造部材を製造する方法において、撥水性構造の凹凸を、その凹凸に対応した形状を備えた型により形成する。

(13) 本発明の他の態様に係る構造部材の製造方法は、上記(12)の製造方法において、撥水性構造の凹凸に対応した形状が外周部に形成されたローラを、基材の表面に押圧する。

(14) 本発明の他の態様に係る構造部材の製造方法は、上記(12)の製造方法において、撥水性構造の凹凸に対応した形状が内周部に形成されたダイスに、硬化する前の基材を通過させる。

(15) 本発明の他の態様に係る構造部材の製造方法は、上記(14)の製造方法において、撥水性構造をフォトリソグラフィー法及びエッチング法を用いて製造する。このエッチング法は、例えばトレンチドライエッチング法、陽極電解法、異方性ウェットエッチング法、等方性ウェットエッチング法、又は等方性ドライエッチング法である。

本発明においては、上述のように、外表面に凹凸を形成し、その凸部の高さを均一にした撥水性構造を形成することにより、超撥水機能を得るとともに、高い耐久性及び耐擦傷性を得ている。即ち、従来のように凸部の高さが均一でない場合には、超撥水機能が得られない部分ができるとともに、機械的に弱く摩耗し易いことから、耐久性及び耐擦傷性に問題があるが、本発明においてはそのような問題は解消されている。また、撥水膜を設ける場合には撥水性構造の凹凸に反応結合させるので剥がれにくい。また、本発明においてはフォトリソグラフィー法及びエッチング法を用いて製造することで、凸部の高さを高精度に均一にすることを可能にしている。本発明の動作原理を含めてその詳細は後述の実施形態1として説明するものとする。なお、本発明の発明において、超撥水という概念は超撥油を含むものとしている。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施形態1の撥水性構造の説明図である。

図2は撥水機能が発揮されているときの水の接触角の説明図である。

図3は図1の凹部及び凸部の寸法についての説明図である。

図4は図1の撥水性構造100の平面図である。

図5は本発明の実施形態2に係る製造方法において、プレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程を示した断面図である。

図 6 は表面に撥水性構造が形成されたプレートの上面図である。

図 7 は比較例 1 のプレートの製造工程を示した断面図である。

図 8 は比較例 2 のプレートの製造工程を示した断面図である。

図 9 は本発明の実施形態 3 に係る製造方法において、プレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程を示した断面図である。

図 10 は本発明の実施形態 4 に係る製造方法において、プレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程を示した断面図である。

図 11 は本発明の実施形態 5 に係る製造方法において、プレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程を示した断面図である。

図 12 は本発明の実施形態 6 に係る製造方法において、プレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程を示した断面図である。

図 13 は本発明の実施形態 7 に係る電力線の断面図である。

図 14 及び図 15 は線引き後に周囲を型押しして電力線に撥水性構造を形成するための機構の斜視図及び正面図である。

図 16 及び図 17 は線引きの際に電力線に撥水性構造を形成するための機構を示した断面図及びそのダイスの断面図である。

図 18 は本発明の実施形態 8 に係る建材の説明図である。

図 19 は型押しにより撥水性構造を形成する際の説明図である。

図 20 は本発明の実施形態 9 に係る船舶の断面図である。

図 21 は本発明の実施形態 10 に係るアンテナの斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

実施形態 1.

図 1 は本発明の実施形態 1 に係る撥水性構造の説明図である。同図において、撥水性構造 100 はシリコン基板 11 の表面に凹部 17 及び凸部 18 が形成されており、この表面には撥水膜 19 が形成される。そして、シリコン基板 11

の表面に形成されたこの凹部 17 には空気層 20 が生成される。なお、本実施形態においては撥水膜 19 を形成した例について示しているが、基材そのものに撥水機能があるもの、例えばテフロン樹脂等を用いるようにしてもよい。

図 2 は撥水機能が発揮されているときの水の接触角の説明図である。同図に示されるように、撥水機能が発揮されるためには、水の接触角 θ が 120 度以上（インク滴液の場合には 90 度以上）であることが必要である。図 1 の撥水性構造 100 は、水の接触角 θ が 120 度以上となり撥水機能を発揮するためには、凹凸の大きさが、液滴 21 が凹部 17 に落ち込むことなく、空気層 20 と接することができるサイズであることが好ましい。

図 3 は図 1 の凹部 17 及び凸部 18 の寸法についての説明図である。同図において、A は突起幅（マスク設計による）、B は溝幅（マスク設計による）、C は加工量（深さ・エッチング時間による）、D は側壁角度（エッチング条件による）である。この撥水性構造を例えばインク滴液のようなものに接触するものに適用する場合には、インク滴の直径が 10 μm くらいであるため、上記の A, B はその直径との関係から自ずと規制される。また、上記の C もインク滴が底面に接触して封入される現象を防止するために或る程度の深さが必要である。このため、上記の A, B については、0.2 ~ 500 μm 、0.5 ~ 30 μm 、更に望ましくは 1 ~ 10 μm の範囲に規定される。また、上記の C については、1 μm 以上、3 μm 以上、更に望ましくは 5 μm 以上の深さに規定される。凸部の高さの均一性は、耐擦傷性の観点から、A, B の値の 0.5 倍以内、0.3 倍以内、更に望ましくは 0.1 倍以内に規定される。

図 4 は図 1 の撥水性構造 100 の平面図である。同図 (A) は凸部 18 が規則的に分布配置された例であり、同図 (B) は凸部 18 がライン状に配置された例であり、同図 (C) は凸部 18 が格子状に配置された例である。なお、同図 (A) は凸部 18 は四角柱の例であるが、これは三角柱、五角柱、六角柱、

円柱などの各種柱であっても良い。

実施形態 2.

図 5 はプレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程を示した断面図であり、図 6 は表面に撥水性構造が形成されたプレート 1 の上面図である。これらの図 5 及び図 6 によってその製造過程を説明する。ここでは、シリコン基板の表面をフォトリソグラフィ法及びトレンチドライエッチング法によって加工して撥水性構造を形成する場合について説明する。

①まず、結晶方位 (100) の 4 インチサイズの単結晶シリコンウエハをプレート 1 の基材として用意し、図 5 (a) に示されるように、熱酸化法を用いて、単結晶シリコン基板 11 の少なくとも一方の面に約 1000 オングストロームのシリコン酸化膜 12 を形成する。

②次に、図 5 (b) に示されるように、東京応化株式会社製の感光性樹脂 OFPR-800 (粘度 30 cps) を単結晶シリコン基板 11 のシリコン酸化膜 12 上へ約 2 ml 滴下し、1 分間に 5000 回転の速度で 30 秒間スピコートし、感光性樹脂膜 13 を形成する。このスピコート条件によって、感光性樹脂が平均膜厚約 1 μm 、ウエハ面内ばらつき 10% で塗布することができる。なお、塗布膜厚は加工する溝のサイズによって適宜変化させる。感光性樹脂塗布膜厚の最大値は、溝の一辺の寸法が 2 μm の場合には 2 μm である。

③次に、摂氏 90 度のオーブンで 30 分間乾燥させ、基板 11 を室温まで冷却する。図 5 (c) に示されるように、基板 11 に対して、一辺が 0.2 μm から 200 μm の四角形の凸部予定領域 13 をフォトリソパターニングする。その後、摂氏 120 度のオーブンで感光性樹脂を硬化させ、耐エッチング性を改善する。

④図 5 (d) に示されるように、フッ酸によって溝予定領域のシリコン酸化膜をエッチングして、感光性樹脂を剥離液で除去する。

⑤次に、トレンチドライエッチング装置を使って、図5（e）に示されるように、C及びFを有するガスを使ったプラズマ合成膜14を形成し、続いてドライエッチング装置内を排気した後、図5（f）に示されるように化学式SF₆又はCF₄ガスのプラズマによってシリコン基板底面15領域のシリコンをエッチングする。上記のプラズマ重合及びプラズマエッチングを繰り返すことによって、図5（g）に示されるように、単結晶シリコン基板11の表面に約5μmの溝をエッチングして、凹部17及び凸部18を形成する。この凸部18は、図6に示されるように、単結晶シリコン基板11の表面に規則正しくレイアウトされる。

⑥次に、フルオロアルキルシラン又はポリフルオロエチレン撥水材料を真空蒸着法によって単結晶シリコン基板11に蒸着して撥水膜19を形成する（図5（h））。

（実施例1）

本発明の実施例1として、上述の実施形態2において、表1に示されるような実施例を試みた。まず、プレートの基板11として、試料1から試料7の基板材料を用意する。そして、突部予定領域13（図5（c）参照）は、0.2μmから1000μmの正方形をパターンニングすることにより形成する。また、プレート1に形成される撥水膜19は、フルオロアルキルシラン又はポリフルオロエチレン撥水材料を蒸着することにより形成する。なお、試料2，4，6についてはこの撥水処理は行わないものとする。

【表 1】

| | 基材材料 | 突起サイズ (ミクロン角) | 撥水処理 |
|------|------|------------------|------|
| 試料 1 | シリコン | 0.2 | 有り |
| 試料 2 | シリコン | 0.2 | 無し |
| 試料 3 | ガラス | 5 | 有り |
| 試料 4 | 石英 | 5 | 無し |
| 試料 5 | 石英 | 10 | 有り |
| 試料 6 | シリコン | 10 | 無し |
| 試料 7 | ガラス | 500 | 有り |

(比較例 1)

図 7 はステンレス製のプレートに撥水材料を塗布する、比較例 1 の製造工程を示した断面図である。

- ①まず、図 7 (a) に示されるように、基板 31 をアルカリ溶剤を使い超音波洗浄する。
- ②フッ素原子密度を高めたポリフルオロエチレン微粒子を含むニッケル電解メッキ液へ基板 31 を浸せきする。そして、図 7 (b) に示されるように、基板 31 の表面へ、フッ素原子密度を高めたポリフルオロエチレン微粒子 34 が分散した共析メッキ膜 33 を電気メッキにより生成する。このメッキ膜 33 にはフッ素元素密度を高めたポリフルオロエチレン粒子 34 が含有されている。

(比較例 2)

図 8 はポリサルフォン製のプレートへ撥水材料を塗布する、本比較例 2 における製造工程を示した断面図である。

- ①まず、図 8 (a) に示されるように、基板 41 をアルカリ溶剤を使い超音波

洗浄する。

②続いて、関西ペイント（株）の商品名「カンペニレックス」（フッ素含有樹脂）を基板 4 1 表面に塗装して、図 8（b）に示されるように、塗膜 4 3 を生成する。

表 2 は、上記の実施例 1、比較例 1 及び 2 のプレートの表面の水に対する接触角を測定した結果を示すものである。

【表 2】

| | | 水接触角（度） |
|-------|------|---------|
| 実施例 | 試料 1 | 1 6 0 |
| | 試料 2 | 1 5 0 |
| | 試料 3 | 1 6 0 |
| | 試料 4 | 1 4 0 |
| | 試料 5 | 1 5 0 |
| | 試料 6 | 1 4 5 |
| | 試料 7 | 1 4 0 |
| 比較例 1 | | 1 3 0 |
| 比較例 2 | | 1 6 0 |

上記の表 2 に示されるように、本実施例 1（試料 1～7）のプレートの水に対する接触角はいずれも 1 2 0 度を超え、比較例 1 に比べて高い値であることが確認されている。更に、耐久性及び耐擦傷性試験によれば、本実施例 1（試料 1～7）は比較例 2 に比べて高い耐久性及び耐擦傷性が得られていることが確認されている。

（実施例 2）

本発明の実施例 2 においては、撥水性構造の四角柱、ライン状及び格子状の

各突起形状（図4（A）（B）（C）参照）についての水の接触角について調べた。表3はそのデータを示すものであり、本発明によるもの（No. 1～10）はいずれも、水の場合の接触角が120度以上であり、撥水機能が得られていることが分かる。なお、表4のNo. 11の比較例は鏡面研磨面に撥水膜を形成したものであり（従来の技術に相当する）、これは撥水機能を得るための要件を満たしていない。

【表3】

| No. | 構造寸法（実測） | | | | | 純水 (°) |
|-----|----------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-----------|
| | 構造 | 突起幅 A(μm) | 溝幅 B(μm) | 加工量 C(μm) | 側壁角度 D(°) | |
| 1 | 四角柱 | 0.2 | 2.4 | 3.2 | 14 | 140 |
| 2 | 四角柱 | 1.0 | 6.0 | 6.8 | 1 | 158 |
| 3 | ライン | 1.2 | 2.0 | 7.8 | 1 | 138 |
| 4 | 四角柱 | 1.5 | 2.5 | 3.6 | 3 | 140 |
| 5 | 四角柱 | 3.4 | 3.8 | 5.0 | 12 | 140 |
| 6 | 四角柱 | 4.0 | 6.0 | 8.6 | 0 | 150 |
| 7 | ライン | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 4 | 131 |
| 8 | 四角柱 | 5.2 | 4.8 | 2.8 | 4 | 149 |
| 9 | 四角柱 | 6.0 | 4.0 | 3.2 | 18 | 158 |
| 10 | 格子 | 4.3 | 6.0 | 10.0 | 2 | 123 |
| 11 | 比較例：ミラー面への撥水处理 | | | | | 115 |

実施形態3.

図9はプレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程の他の例を示した断面図であり、ここでは、シリコン基板の表面をフォトリソグラフィー法及び陽極電解法によって加工して撥水性構造を形成する場合について説明する。

- ①まず、プレートの基材として、例えば板厚 $200\mu\text{m}$ の(100)面方位のn型単結晶シリコン基板11を用意する。
- ②図9(a)に示されるように、このシリコン基板11に耐エッチング被膜として $0.3\mu\text{m}$ 厚の窒化シリコン膜23、24をCVD装置で形成する。
- ③次いで、窒化シリコン膜24をドライエッチング法によって除去した後、窒化シリコン膜23にフォトエッチングを施し、図9(b)に示されるように、撥水性構造の凹部17に対応する部分22の窒化シリコン膜24をエッチングする。
- ④次に、窒化シリコン膜23をマスクとして、水酸化カリウム水溶液を用いた異方性エッチング法によって、シリコン基板11へV溝形状のエッチングピラミッド25を加工し、図9(c)に示されるように、窒化シリコン膜23が形成された面の裏側へインジウム・錫酸化膜(ITO膜)26を形成する。
- ⑤続いて、上記窒化シリコン膜23が形成された面が電解液に接するように電解セルを組み立て、窒化シリコン膜23が形成された面の裏側より光を照射しながら、図9(d)に示されるように、約 $5\mu\text{m}$ の溝27をエッチングして、凹部17及び凸部18を生成する(図9(e))。
- ⑥フルオロアルキルシラン又はポリフルオロエチレン撥水材料を真空蒸着法によってプレートに蒸着して撥水膜19を形成する(図9(f))。

上記の実施形態3により生成された撥水性構造においても、その凸部の高さが均一であることから、上記の実施形態2におけるものと同様な撥水機能、耐久性及び耐擦傷性が得られることが確認されている。

なお、上述の実施形態2、3においては、プレートの材質としてシリコン基板を用いた例を説明したが、本発明においてはシリコン系材料に限定されず、ステンレスのような金属材料や有機高分子材料でも同様にして製造することができ、そして、同様に機能を発揮することができる。

実施形態4.

図10はプレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程の他の例を示した断面図である。ここでは、シリコン基板の表面をフォトリソグラフィー法及び異方性ウェットエッチング法によって加工して撥水性構造を形成する場合について説明する。

- ①まず、結晶方位(100)の4インチサイズの単結晶シリコンウェハをプレート1の基材として用意し、図10(a)に示されるように、熱酸化法を用いて、単結晶シリコン基板111の少なくとも一方の面に約1000オングストロームのシリコン酸化膜112を形成する。
- ②次に、図10(b)に示されるように、東京応化株式会社製の感光性樹脂OFPR-800(粘度30cps)を単結晶シリコン基板111のシリコン熱酸化膜112上へ約2ml滴下し、1分間に5000回転の速度で30秒間スピコートし、感光性樹脂層113を形成する。このスピコート条件によって、感光性樹脂を平均膜厚約1 μ m、ウェハ面内ばらつき10%で塗布することができる。なお、塗布膜厚は加工する溝のサイズ等によって適宜変化させる。感光性材料塗布膜厚の最大値は溝の一辺の寸法が2 μ mの場合には2 μ mである。
- ③次に、摂氏90度のオーブンで30分間乾燥させ、基板111を室温まで冷却する。図10(c)に示されるように、基板111に対して、一辺が0.2 μ mから200 μ mの四角形の凸部予定領域113をフォトリソパターニングで残す。その後、摂氏120度のオーブンで感光性樹脂を硬化させ、耐エッチング性を改善する。
- ④図10(d)に示されるように、フッ酸によって溝予定領域のシリコン酸化膜をエッチングして、感光性樹脂を剥離液で除去する。
- ⑤次に、シリコン酸化膜112をマスクとして、水酸化カリウム水溶液を用いた異方性エッチング法によって、図10(e)に示されるように、シリコン基板111へ断面V形状のエッチングピラミッド114を形成する。そして、シリコン酸化膜112を除去する(図10(f))。このようにして生成されたこのエッチングピラミッド114が図1の凹部17に相当する。この凹部17

が生成されることで凹部 1 8 も必然的に生成され、図 6 に示されるように、単結晶シリコン基板 1 1 1 の表面に規則正しくレイアウトされる。

⑥次に、フルオロアルキルシラン又はポリフルオロエチレン等の撥水材料を真空蒸着法によって蒸着して撥水膜 1 9 を形成する（図 1 0 (g)）。

実施形態 5 .

図 1 1 はプレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程の他の例を示した断面図である。ここでは、シリコン基板の表面をフォトリソグラフィー法及び等方性ウェットエッチング法によって加工して撥水性構造を形成する場合について説明する。

①まず、プレート 1 の基材として、例えば板厚 2 0 0 μm のガラス基板 2 1 1 を用意する。

②図 1 1 (a) に示されるように、このガラス基板 2 1 1 に耐エッチング皮膜として 0 . 3 μm 厚の窒化シリコン膜 2 1 2 をスパッタリング装置で形成する。

③次いで、窒化シリコン膜 2 1 2 にフォトリソエッチングを施し、図 1 1 (b) に示されるように、撥水性構造の凹部 1 7 に対応する部分の窒化シリコン膜をエッチングする。

④次に、窒化シリコン膜 2 1 2 をマスクとして、弗化水素酸水溶液を用いた等方性エッチング法によって、図 1 1 (c) に示すようにガラス基板 2 1 1 へエッチング凹部 2 1 5 を形成する。

⑤次に図 1 1 (d) に示すように、窒化シリコン膜 2 1 2 を熱燐酸で除去して、凹凸を完成させる。

⑥次に撥水膜 1 9 としてフルオロアルキルシラン膜を真空蒸着法によってプレートに蒸着する（図 1 1 (e)）。

実施形態 6 .

図 1 2 はプレートの表面に撥水性構造を形成するための製造工程の他の例を示した断面図である。ここでは、シリコン基板の表面をフォトリソグラフィー

法及び等方性ドライエッチング法によって加工して撥水性構造を形成する場合について説明する。

- ①まず、プレート 1 の基材として、例えば板厚 $200\text{ }\mu\text{m}$ のガラス基板 3 1 1 を用意する。
- ②図 1 2 (a) に示されるように、このガラス基板 3 1 1 に耐エッチング皮膜として約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚の感光性樹脂膜 3 1 2 をスピコート装置で形成する。
- ③次いで、フォトリソエッチングによって、図 1 2 (b) に示されるように、撥水性構造の凹部 1 7 に対応する部分の感光性樹脂膜 3 1 2 をエッチングする。
- ④次に、感光性樹脂膜をマスクとして、 CF_4 ガスを用いた等方性プラズマエッチング法によって、図 1 1 (c) に示すようにガラス基板 3 1 1 へエッチング凹部 3 1 5 を加工する。
- ⑤次に、図 1 1 (d) に示すように、感光性樹脂膜 3 1 2 を熱硫酸で除去して、凹凸を完成させる。
- ⑥次に、撥水膜 1 9 としてフルオロアルキルシラン膜を真空蒸着法によってガラス基板 3 1 1 に蒸着する (図 1 1 (e))。

上記の実施形態 4 ～ 6 により生成された撥水性構造においても、その凸部の高さが均一であることから、上記の実施形態 2 におけるものと同様な撥水機能、耐久性及び耐擦傷性が得られることが確認されている。

なお、上記の実施形態 2 ～ 6 においては、いずれもフォトリソグラフィー法及びエッチング法を用いて撥水性構造を生成しており、その基材表面を凸部の天面に置き換えることが可能になっているので、凸部の高さは必然的に高精度に揃うことになる。

実施形態 7.

図 1 3 は本発明の実施形態 4 に係る電力線の断面図である。この電力線 5 0 には、その外皮を構成しているシース (ビニル) 5 1 の外表面に撥水性構造 5

2を形成している。この撥水性構造52を形成するには、例えば線引き後にシース51の外周囲を型押しし又は線引きの際に溝を形成する。

図14及び図15は線引き後にシース51の外周囲を型押ししてその外表面に撥水性構造52を形成するための機構の斜視図及びその正面図である。この機構においては、電力線50の周囲に4個の組からなるローラ53a～53d及びローラ54a～54dを、電力線50の長さ方向及び周方向にずらして配置している。そして、ローラ53a～53d及びローラ54a～54dの外表面にはシース（ビニル）51の外表面に撥水性構造52を形成するための凹凸部（図示せず）が設けられている。電力線50を図の矢印の方向に移動させている状態において、ローラ53a～53d及びローラ54a～54dが電力線50を押圧しながら回転することで、電力線50のシース51の外表面全域に撥水性構造52が形成される。なお、電力線50の移動はローラ53a～53d、ローラ54a～54dによってもよい。また、電力線50を回転させながら移動させてもよい。

図16は線引きの際にシース51に溝を形成するための機構を示した説明図であり、図17はそのダイスの断面図である。線引きに際してはビニール55をダイス56を用いてコーティングすることによりシース51を形成するが、そのダイス56の内壁には図14に示されるように凹凸57を形成しておくことで、シース51の外表面には撥水性構造52が形成される。電力線50を回転させながら線引きすることもできる。

実施形態8.

図18は本発明の実施形態8に係る建材の説明図断である。この建材60の外表面には撥水性構造61が形成されている。この撥水性構造61を形成するには、例えば上述の実施形態2～6に示されるようなフォトリソグラフィー法及びエッチング法を行う方法や、建材60の表面に型押しをする方法等がある。

図 19 は型押しにより撥水性構造 61 を形成する際の説明図である。建材 60 は例えばパネル 62 及びその表面に形成された厚めの塗膜 63 からなり、その塗膜 63 が硬化する前に、凹凸が形成された型 64 を押圧することにより撥水性構造 61 を形成する。なお、この型は例えば述の実施形態 2 ～ 6 の製造方法により製造することもできる。

実施形態 9 .

図 20 は本発明の実施形態 9 に係る船舶の断面図である。この船舶 70 の海水と接する可能性のある箇所、例えば、ハッチボート 71、ハッチコーミング 72、木甲板 73、手すり 74、ブルワーク柱 75、ウォータウエー 76、ブルワーク板 77、舷縁材 78、舷側厚板 79、船側外板 80、外部腰板 81、船底外板 82、カーバード 83、張付キール 84 等の外表面には、上述の実施形態と同様な撥水性構造が形成されている。この撥水性構造は、図 19 の型 64 をロール状にして押圧して形成したり、或いは、上述の実施形態 2 ～ 6 により形成したフィルム状のものを貼付けることにより形成する。このフィルム状のものとしては、例えば P T F E (ポリテトラフルオロエチレン) やシリコン樹脂を使用する。

実施形態 10 .

図 21 は本発明の実施形態 10 に係るアンテナ (パラボナ) の斜視図である。このアンテナ 90 の表面には上述の実施形態と同様な撥水性構造が形成されている。この撥水性構造は、アンテナに対応し、且つ図 19 と同様な凹凸が形成された型を押圧して形成したり、或いは、上述の実施形態 2 ～ 6 により形成したフィルム状のものを貼付けることにより形成する。

なお、上述の実施形態 7 ～ 10 においても、撥水性構造に更に撥水処理を行って撥水膜を形成するようにしてもよい。

- 18 -

また、本発明の構造部材は、上述の実施形態に他に、水や油の付着を嫌うようなものであればそれは全て対象となる。例えば航空機の外壁部分に本発明の構造部材を用いることもできる。その場合には、着氷、着雪が防止され、機体の安全性及び燃費が向上する。

請 求 の 範 囲

1. 任意の凹凸から構成され、且つその凸部の高さが均一である撥水性構造が外表面に形成されてなることを特徴とする構造部材。
2. 前記凹部の深さが所定の深さ以上であることを特徴とする請求項 1 記載の構造部材。
3. 前記凹凸は、液滴が凹部に落ち込むことなく、かつ、液滴が凹部の空気層と接触する、ような大きさであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の構造部材。
4. 前記撥水性構造の凹凸部には反応結合した撥水膜が形成されてなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の構造部材。
5. 前記撥水性構造は、撥水機能を有する基材に凹凸を形成して構成されることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の構造部材。
6. 前記の凹凸は、突起部が分布配置されたもの、突起部が線條になっているもの、又は、格子状からなるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の構造部材。
7. 外皮が適用請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の構造部材からなることを特徴とする電線。
8. 表面が請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の構造部材から構成されたことを

特徴とする建材。

9. 表面が請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の構造部材から構成されたことを特徴とする船舶部材。

10. 表面が請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の構造部材から構成されたことを特徴とするアンテナ。

11. 表面が請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の構造部材から構成されたことを特徴とする航空機用部材。

12. 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の構造部材を製造する方法において、前記撥水性構造の凹凸を、その凹凸に対応した形状を備えた型により形成することを特徴とする構造部材の製造方法。

13. 前記撥水性構造の凹凸に対応した形状が外周部に形成されたローラを、基材の表面に押圧することを特徴とする請求項 12 記載の構造部材の製造方法。

14. 前記撥水性構造の凹凸に対応した形状が内周部に形成されたダイスに、硬化する前の基材を通過させることを特徴とする請求項 12 記載の構造部材の製造方法。

15. 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の構造部材を製造する方法において、撥水性構造をフォトリソグラフィー法及びエッチング法を用いて製造することを特徴とする構造部材の製造方法。

16. 前記エッチング法はトレンチドライエッチング法であることを特徴とする請求項 15 記載の構造部材の製造方法。

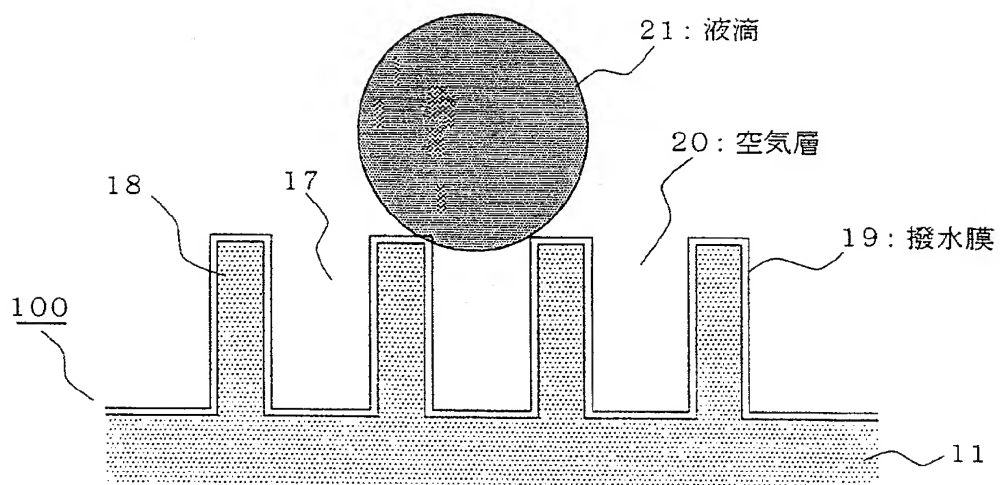
17. 前記エッチング法は陽極電解法であることを特徴とする請求項15記載の構造部材の製造方法。

18. 前記エッチング法は異方性ウェットエッチング法であることを特徴とする請求項15記載の構造部材の製造方法。

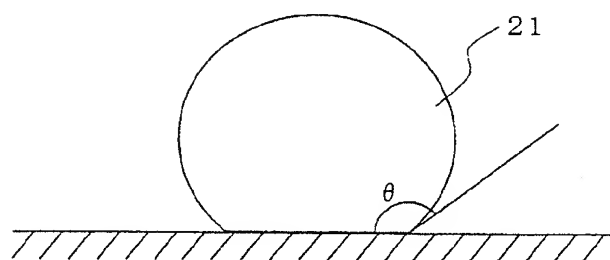
19. 前記エッチング法は等方性ウェットエッチング法であることを特徴とする請求項15記載の構造部材の製造方法。

20. 前記エッチング法は等方性ドライエッチング法であることを特徴とする請求項15記載の構造部材の製造方法。

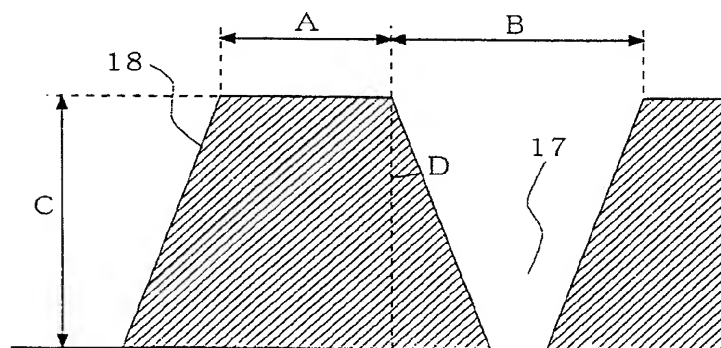
【図 1】



【図 2】

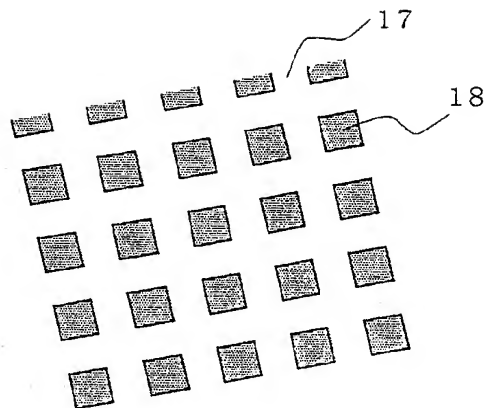


【図 3】

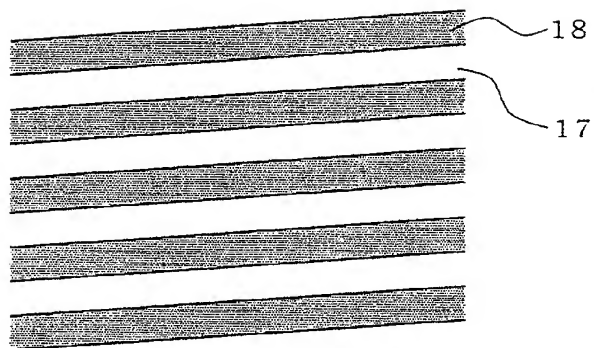


【図 4】

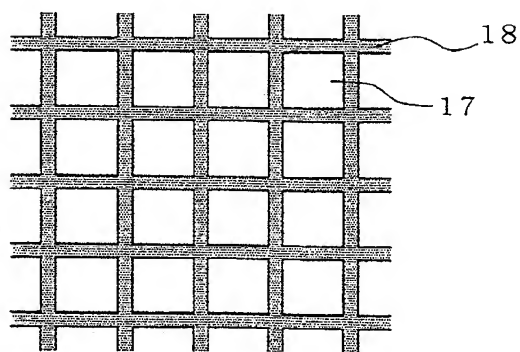
(A)



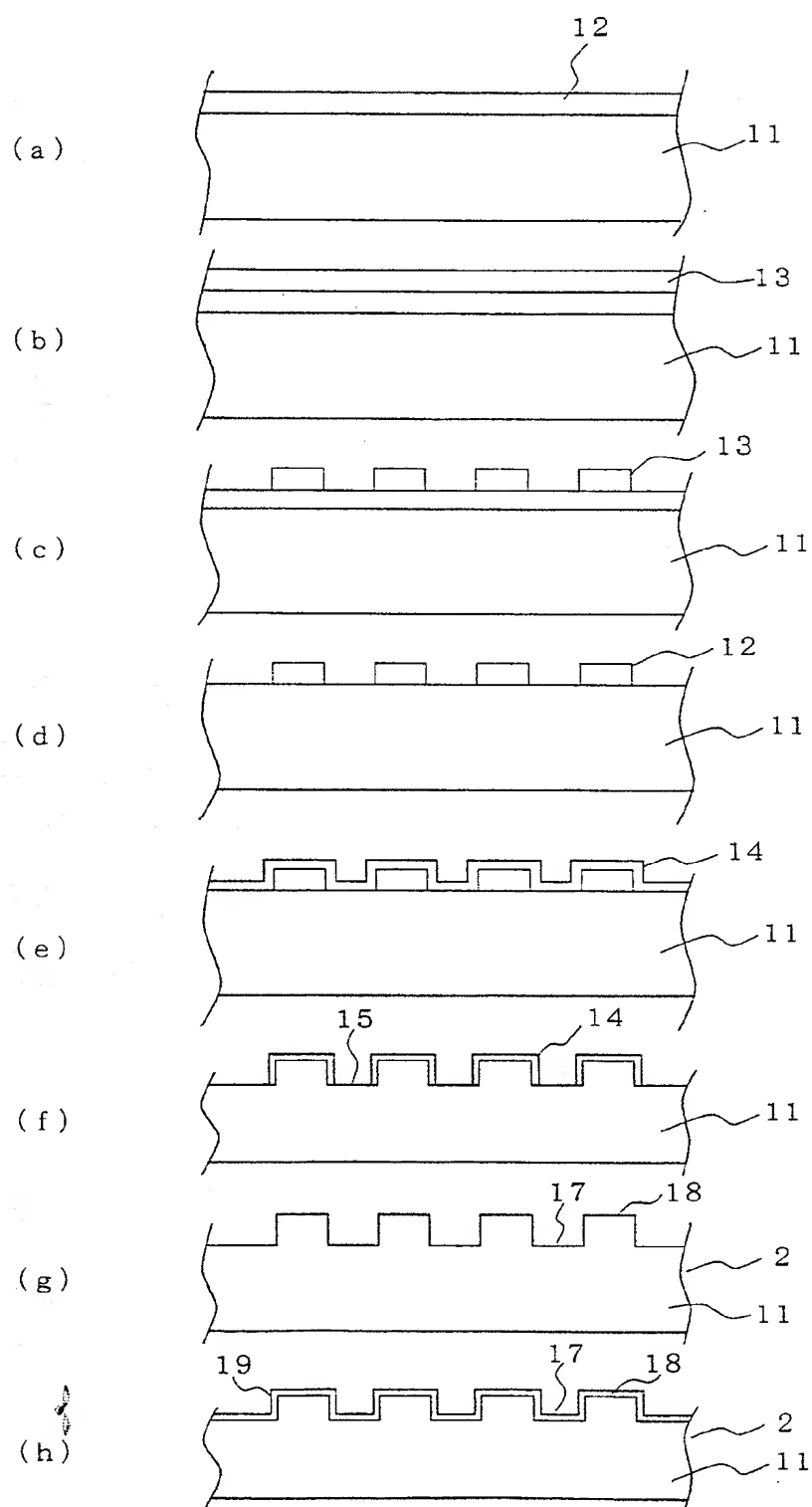
(B)



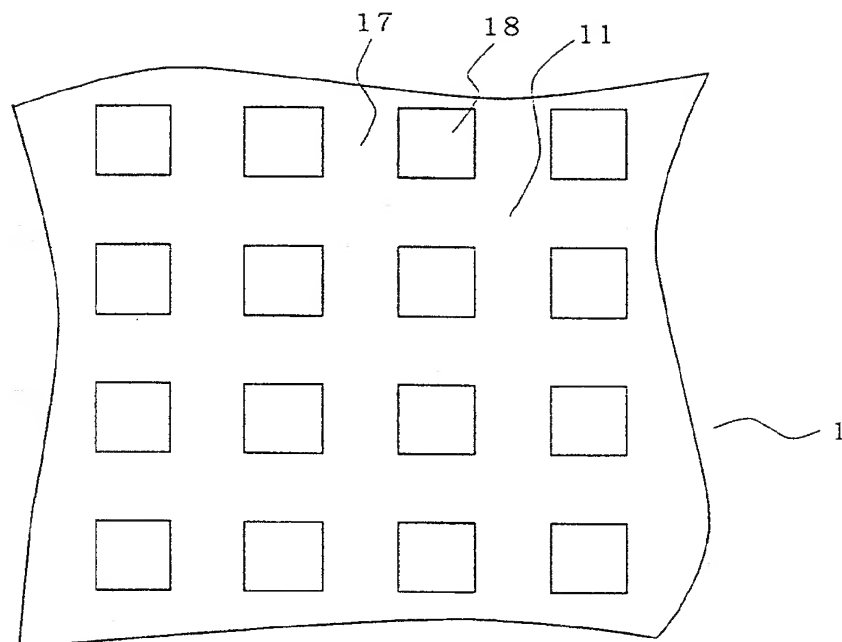
(C)



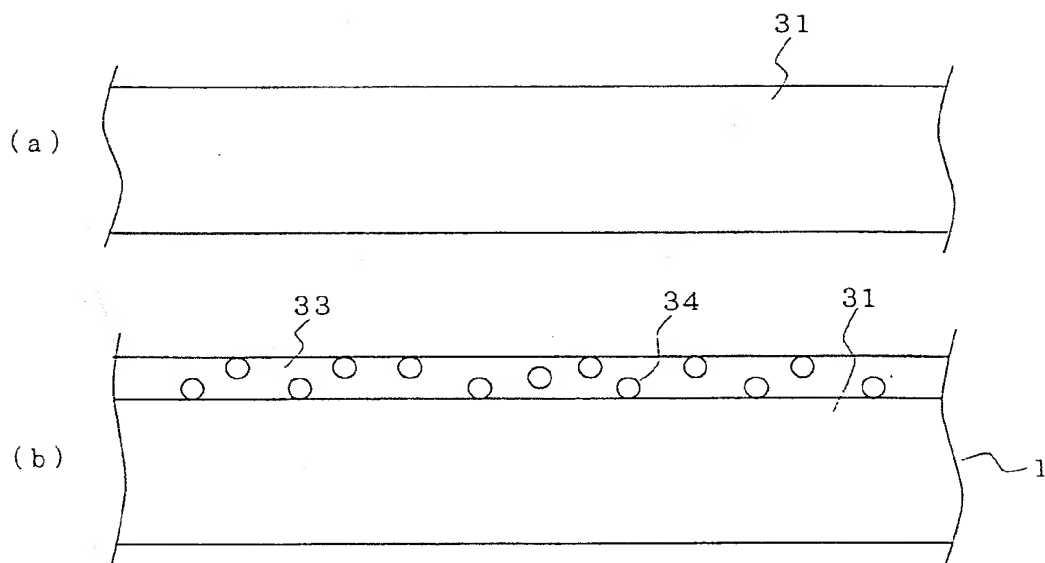
【図 5】



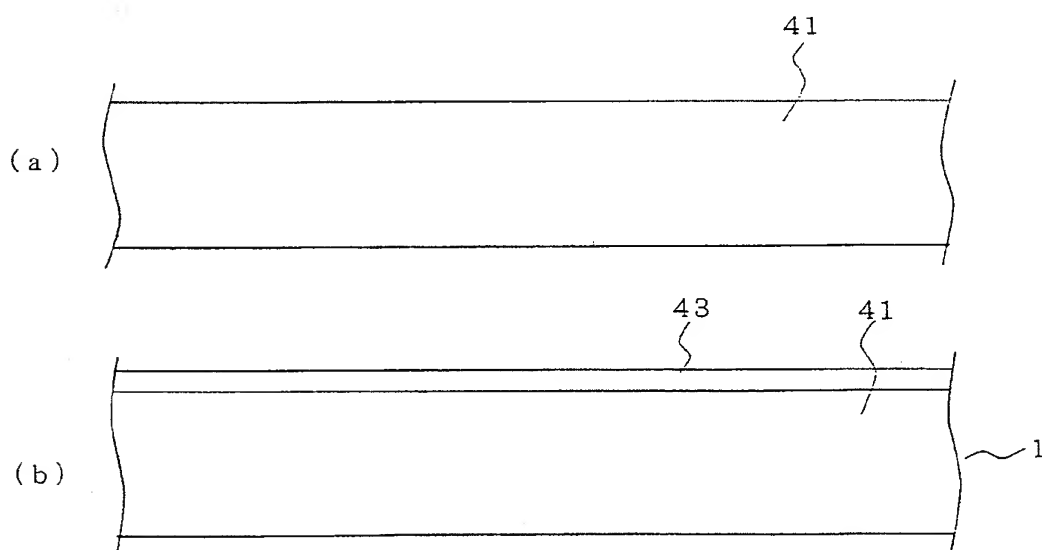
【図6】



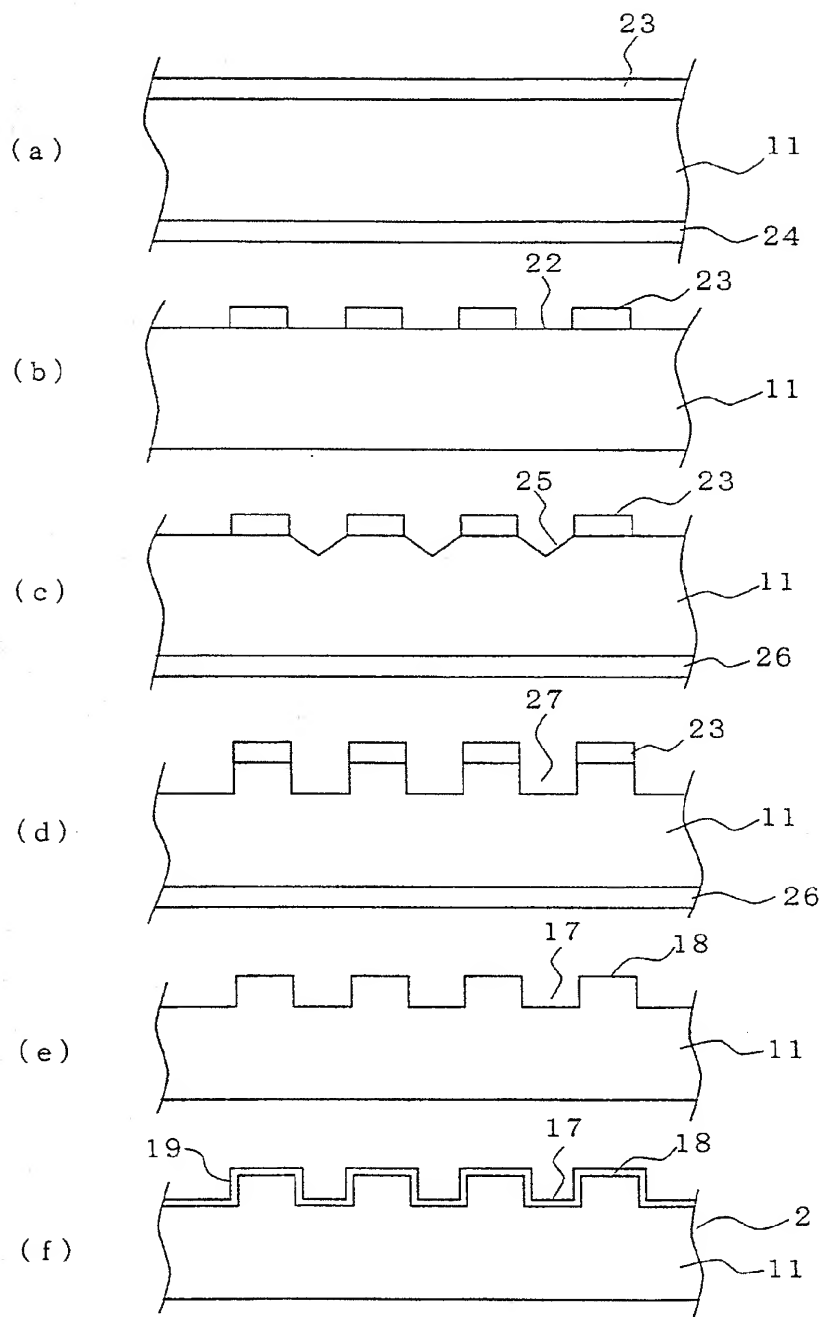
【図 7】



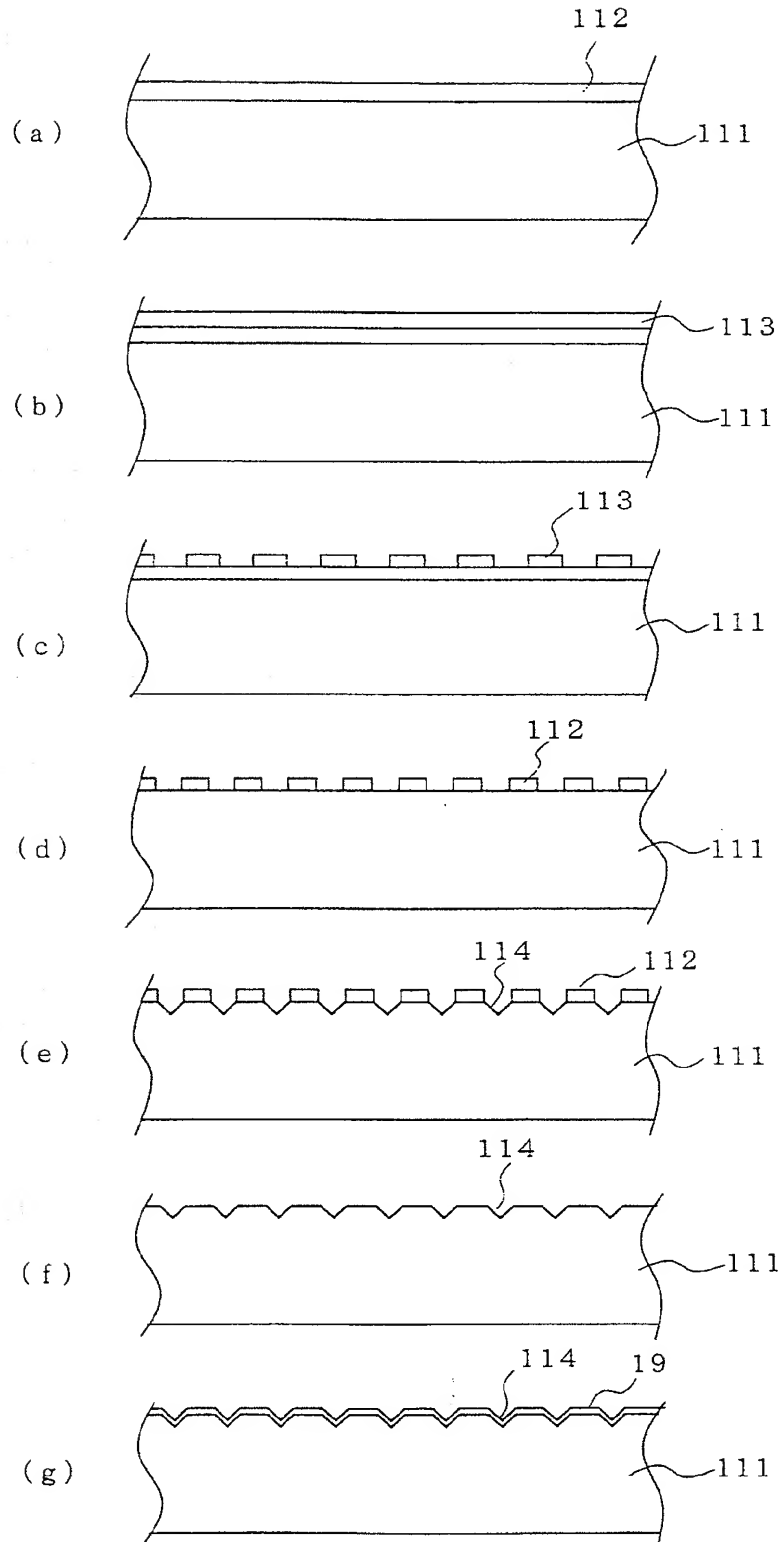
【図 8】



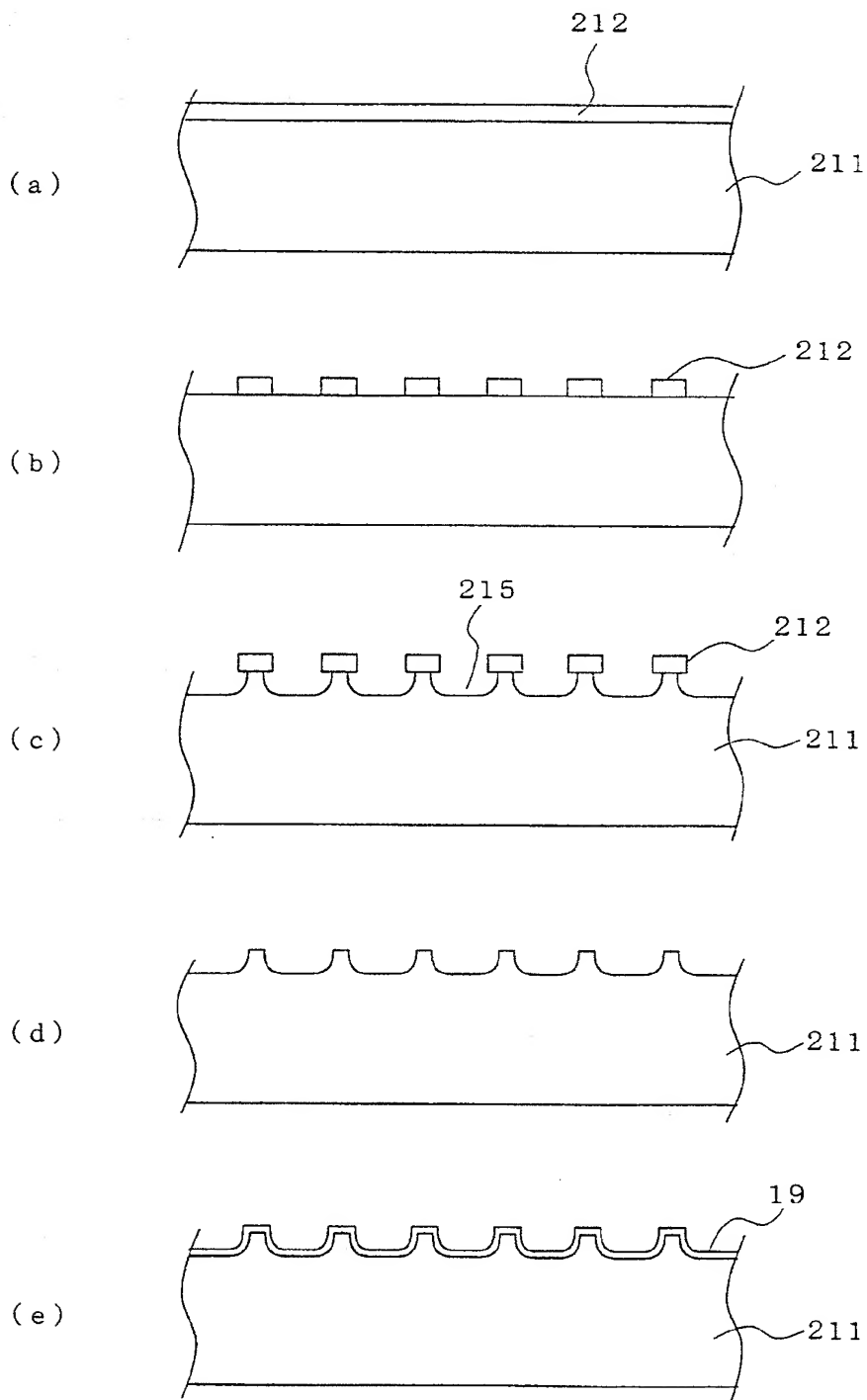
【図 9】



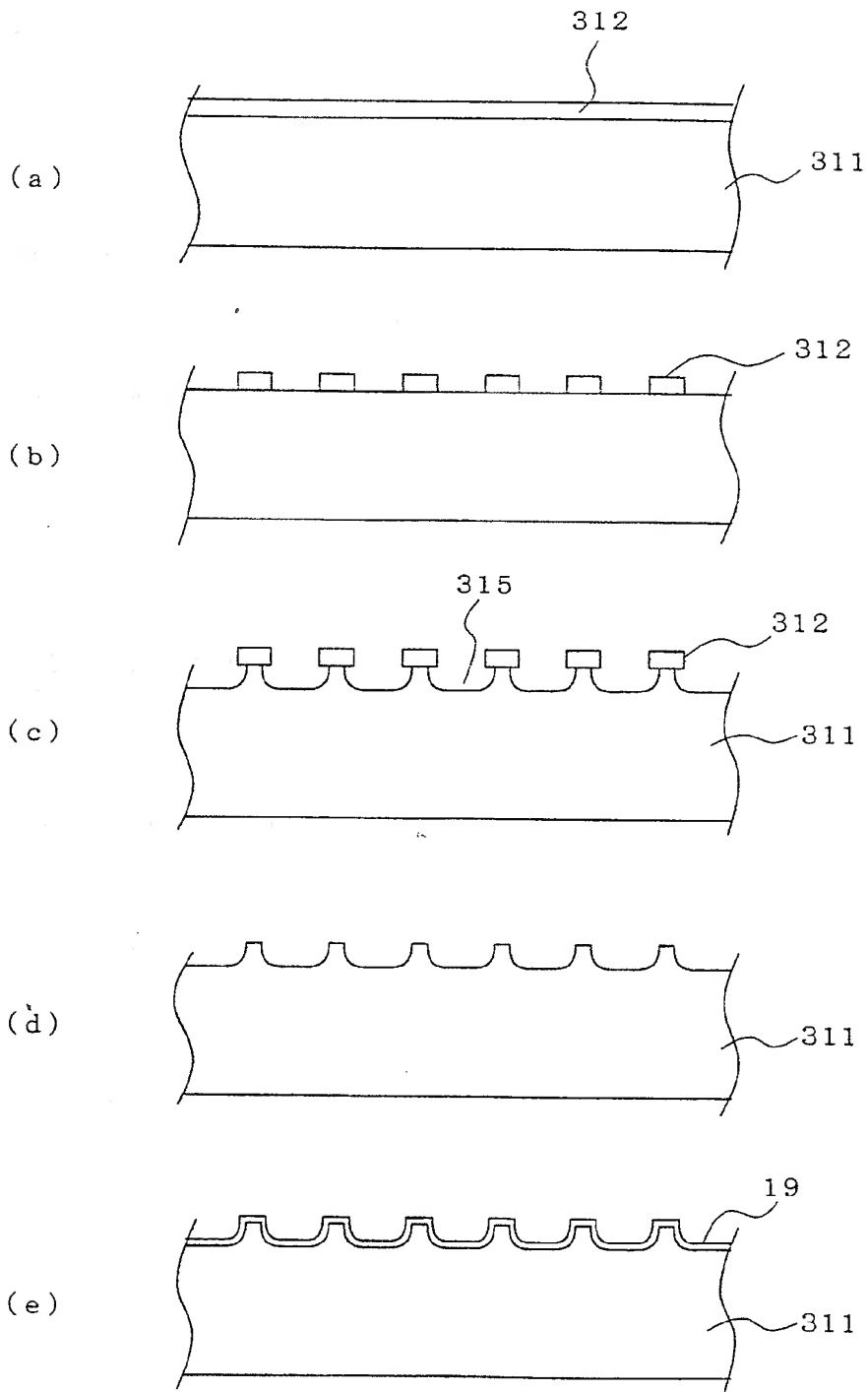
【図 10】



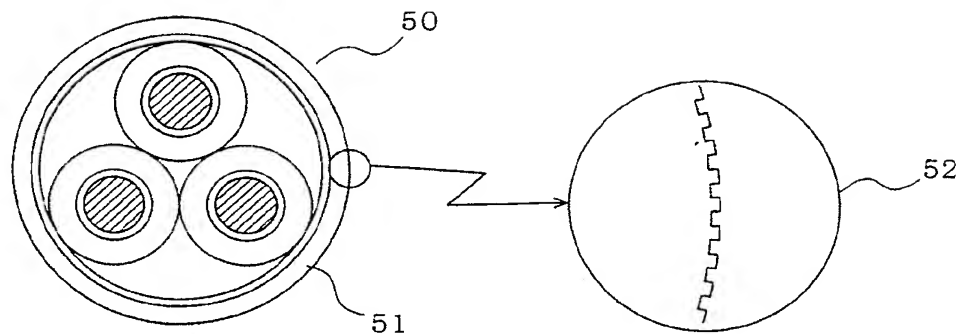
【図 11】



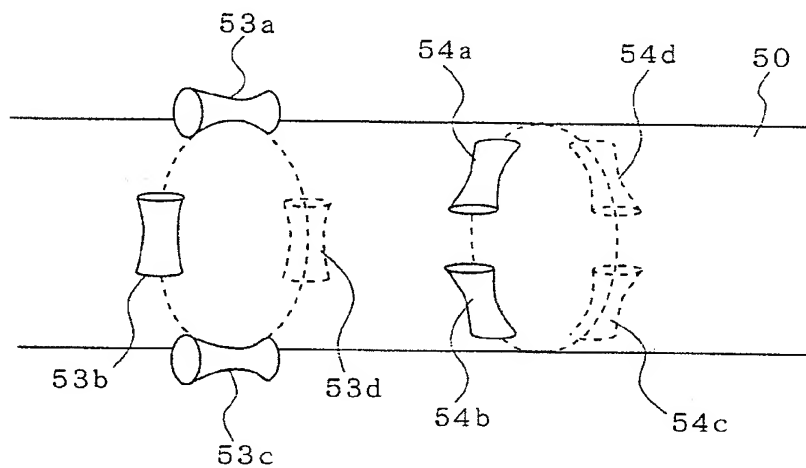
【図 12】



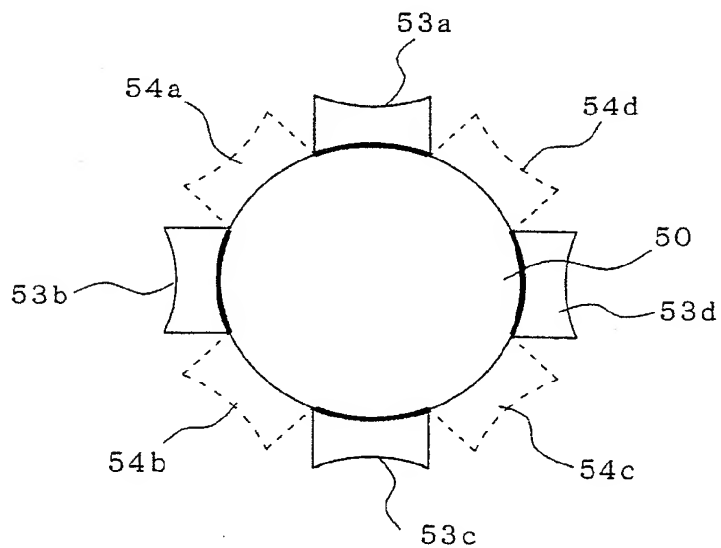
【図13】



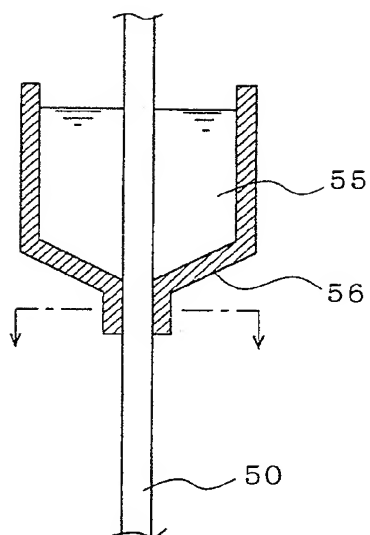
【図14】



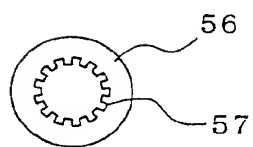
【図15】



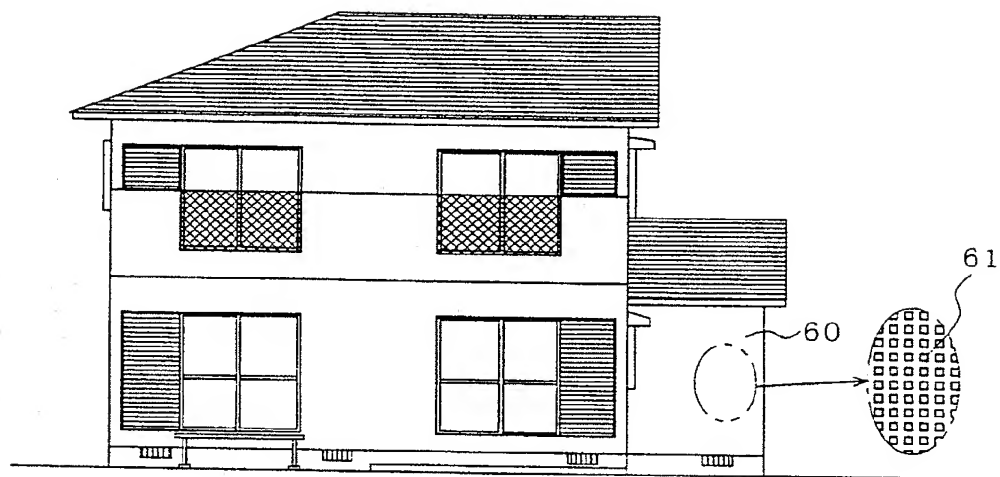
【図 16】



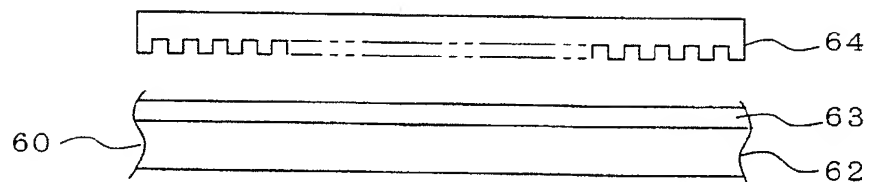
【図 17】



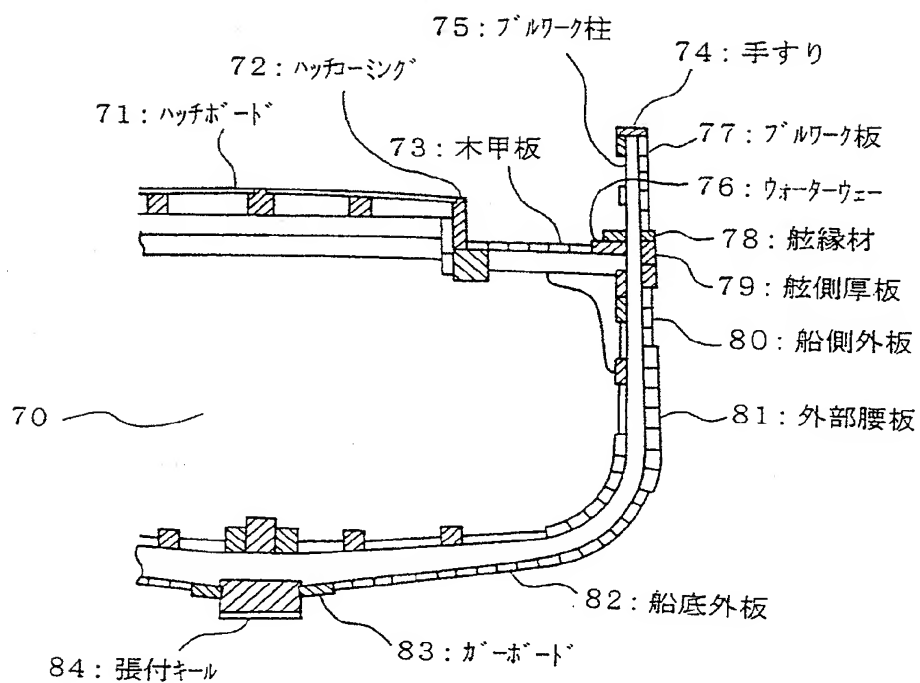
【図 18】



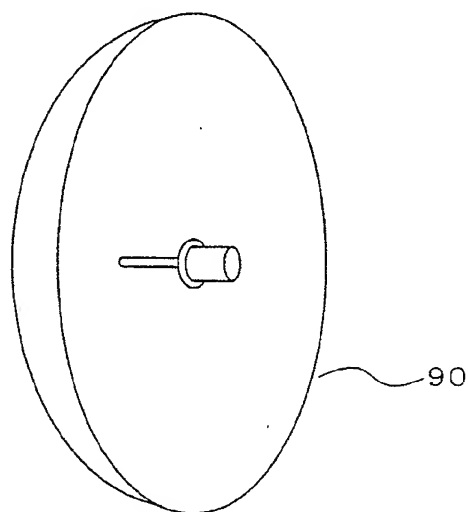
【図 19】



【図20】



【図21】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B32B3/30, C23F1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B32B1/00-35/00, C03C15/00-23/00, C23C14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP, 10-156282, A (Seimi Chemical Co.Ltd.), 16 June, 1998 (16. 06. 98) (Family: none) Particularly refer to Claims 1, 5 ; Par. No. [0020] | 1-20 |
| X | JP, 11-29856, A (Stanley Electric Co., Ltd.), 2 February, 1999 (02. 02. 99) (Family: none) Particularly refer to Par. No. [0006] | 1-20 |
| X | JP, 10-249977, A (Toyota Motor Corp.), 22 September, 1998 (22. 09. 98) (Family: none) | 1, 2, 12 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 May, 1999 (24. 05. 99)

Date of mailing of the international search report
1 June, 1999 (01. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁶ B 3 2 B 3 / 3 0, C 2 3 F 1 / 0 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁶ B 3 2 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0
C 0 3 C 1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999
日本国公開実用新案公報 1971-1995

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | J P, 10-156282, A (セイミケミカル株式会社) 16. 6月. 1998 (16. 06. 98) ファミリーなし、特に請求項 1, 5, 【0020】参照 | 1-20 |
| X | J P, 11-29856, A (スタンレー電気株式会社) 2. 2 月. 1999 (02. 02. 99) ファミリーなし、特に【000 6】参照 | 1-20 |
| X | J P, 10-249977, A (トヨタ自動車株式会社) 22. 9 月. 1998 (22. 09. 98) ファミリーなし | 1, 2, 12 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 99

国際調査報告の発送日

01.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端康之

電話番号 03-3581-1101 内線 3472